

28.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 0 月    7 日  
Date of Application:

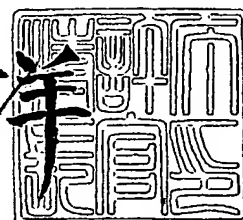
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 4 8 7 2 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 3 4 8 7 2 8 ]

出      願      人            日 本 電 池 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    2 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 12250  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 10/40  
【発明者】  
    【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 日本電  
池株式会社内  
    【氏名】 佐々木 丈  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004282  
    【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地  
    【氏名又は名称】 日本電池株式会社  
    【代表者】 村上 農一郎  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 046798  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

一般式  $Li_a Ni_x Co_y Al_z O_2$  ( $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0.98 \leq x + y + z \leq 1.01$ ) で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を含む正極を備えた非水電解質二次電池において、前記リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の XPS における酸素 1S スペクトルの結合エネルギー 529 eV を中心としたピークの面積を D、結合エネルギー 531 eV を中心としたピークの面積を E、酸素濃度比を  $D / (D + E)$ 、粒子表面からの深さ L (nm) における酸素濃度比を  $\alpha_L$ 、粒子中心部の酸素濃度比を  $\alpha_0$  とした時、 $100 \leq L$  において  $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0 \leq 0.1$  であることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】非水電解質二次電池

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を含む正極を備えた非水電解質二次電池に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子機器の急激な小型軽量化に伴い、その電源である電池に対して、小型で軽量かつ高エネルギー密度、更に繰り返し充放電が可能な二次電池開発への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する、優れた二次電池の開発が要望されている。

## 【0003】

これらの要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池が実用化されている。この電池は、従来の水溶液電解質を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有している。その例として、非水電解質二次電池の正極にリチウム含有層状コバルト酸化物（以下Co系化合物）、リチウム含有層状ニッケル酸化物（以下Ni系化合物）又はスピネル型リチウムマンガン複合酸化物（以下Mn系化合物）を用い、負極にリチウムが吸蔵・放出可能な炭素材料などを用いた長寿命な4V級非水電解質二次電池が実用化されている。

## 【0004】

中でもNi系化合物は、非水電解質二次電池内で実際に使用される電位範囲内（3.0～4.3V vs.  $\text{Li/Li}^+$ ）において挿入脱離可能なリチウム量がCo系化合物やMn系化合物以上である特長があり、資源も豊富であることから高容量かつ低コストな電池の開発を目指して多くの開発がなされてきた。

## 【0005】

特許文献1にも示されているように、現在までに広く採用されてきたCo系化合物と比較して、Ni系化合物はもともと合成が難しく、結晶構造が均質なものを大量に製造することは困難であったが、その後の改良により、非特許文献1に示されるように、最近では実電池に搭載されて優れた性能を発揮する事例も報告されるようになった。

## 【0006】

【特許文献1】特開平10-092429号公報

【非特許文献1】Journal of Power Sources 119-121 (2003) 859-864、865-869

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかしながら、改良が進んだ現在においても、Ni系化合物を正極活物質に用いた電池は従来の電池と比較して、性能にばらつきが出やすく、品質や信頼性に不安が残るため、実際には商品化しにくいという問題があった。

## 【0008】

このような問題の原因を探るべく、Ni系化合物を様々な角度から調査した結果、組成モル比、比表面積、pH、かさ密度、タツプ密度、粒度分布、不純物量、粒子形状、結晶構造、など一般的な品質管理項目では捉えきれない表面性状のわずかな差によって、電池性能が大きく異なることが明らかになった。

## 【0009】

そこで、本発明の目的とするところは、電池性能に大きな影響をおよぼすNi系化合物粒子の表面性状を規定して、表面状態がその規定範囲にある化合物を非水電解質二次電池の正極活物質に使用することにより、放電容量が大きく、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

上述の目的を達成するために、本発明に係る非水電解質二次電池は、一般式  $Li_a Ni_x Co_y Al_z O_2$  ( $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0.98 \leq x+y+z \leq 1.01$ ) で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を含む正極を備えた非水電解質二次電池において、前記リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子のXPSにおける酸素1Sスペクトルの結合エネルギー529 eVを中心としたピークの面積をD、結合エネルギー531 eVを中心としたピークの面積をE、酸素濃度比を  $D/(D+E)$ 、粒子表面からの深さL (nm) における酸素濃度比を  $\alpha_L$ 、粒子中心部の酸素濃度比を  $\alpha_0$  とした時、 $100 \leq L$  において  $(\alpha_0 - \alpha_L)/\alpha_0 \leq 0.1$  であることを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、Ni系化合物粒子全体の組成を規定して、従来までの発明で提案されてきた改善効果を得るとともに、粒子表面近傍の酸素の化学結合状態が所定の水準にある化合物を非水電解質二次電池の正極活物質として使用することにより、電解質とNi系化合物粒子との界面抵抗が小さく、充放電の繰り返しにより抵抗が増加しにくい、良好な電池性能が長期間得られ、従来のCo系化合物を用いた電池よりも放電容量や寿命特性に優れた非水電解質二次電池を安定して供給でき、その工業的価値は高い。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

一般式  $Li_a Ni_x Co_y Al_z O_2$  ( $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0.98 \leq x+y+z \leq 1.01$ ) で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を正極活物質に用いた非水電解質二次電池は、製造ロットごとに放電容量や出力性能、保存性能などにばらつきが生じることが多かった。本発明者は、この原因を詳しく調査した結果、化合物全体の平均組成が上記一般式で規定される範囲内にある場合でも、化合物表面近傍の元素の化学結合状態は乱れている場合が多く、理由は定かではないが、特に酸素の結合状態のばらつきが顕著であり、このばらつきが電池性能のばらつきに符合していることを明らかにした。

## 【0013】

そこで、本発明者は、過去に同一の条件で試作した全てのNi系化合物の表面分析をおこない、表面部分での酸素の濃度プロファイルが所定の範囲に収まる化合物を選定して、高容量かつ長寿命である非水電解質二次電池を得た。以下、本発明にかかる非水電解質二次電池の具体的な実施の形態について説明する。

## 【0014】

本発明において、正極活物質として用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子全体の組成は、一般式  $Li_a Ni_x Co_y Al_z O_2$  ( $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0.98 \leq x+y+z \leq 1.01$ ) で表される。このリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子においては、ニッケルの一部がコバルトによって置換されるため、充放電にともなう結晶構造の変化が抑制される。また、3価で安定なアルミを添加することにより、結晶構造はさらに安定化する。

## 【0015】

また、 $a < 0.3$  の領域まで充電するとc軸長の大きな変化を伴い、結晶構造の崩壊と極板抵抗の増加が加速されるため、そのような領域まで充電しないことが好ましい。また、同様の理由で放電は  $a \leq 1.05$  の範囲内におさめることが好ましい。

## 【0016】

さらに、xが0.7を下回るとCo系化合物を正極活物質に用いた従来の非水電解質電池と放電容量が同等にまで低下し、0.87を上回ると熱安定性が極度に低下するため、xは0.7~0.87の範囲が好ましい。また、yが0.1を下回ると結晶構造が不安定化し、逆に0.27を上回っても結晶構造の安定化は頭打ちであり、放電容量の低下をま

ねくだけであるため、 $y$ は0.1~0.27の範囲が好ましい。 $z$ が0.03を下回ると結晶構造の安定性が低下し、さらに充電時の熱安定性も低下する。しかし、 $z$ が0.1を上回ると放電容量が著しく低下するため、 $Z$ は0.03~0.1の範囲が望ましい。

#### 【0017】

リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の表面近傍の酸素の濃度プロファイルがばらつく原因は定かではないが、原料の混合が不十分であったり原料の粒径が大きくて、焼成後の化合物表面に未反応の原料残渣（水酸化リチウムなど）が付着することや、焼成後に化合物が水分や炭酸ガスを吸収してリチウム化合物（炭酸リチウムなど）を表面に生成すること、さらに電池作製時に溶剤中の水分を吸収してリチウム化合物を生成することの他に、焼成温度が適正温度（組成によって異なるが、一般的には650~750℃）からはずれたり、焼成時間が短すぎることによって生じると予測される。これらの原因は、Ni系化合物の合成がもともと難しいことや、結晶構造自体が不安定であることにありと予測される。

#### 【0018】

このようにNi系化合物の合成が難しく、結晶構造が比較的不安定であることを十分に理解した上で、化合物の製造方法や保管方法を管理し、さらに完成品についても既述のような品質管理をおこなった場合でも、製造ロットごとに表面性状は微妙に異なり、化合物の表面から内部にかけて酸素の化学結合状態が変化してしまうことが多い。このような現実を理解せずに、表面性状が規定値からはずれた化合物を正極活物質として使用すると、予想外に放電容量や寿命性能が低い電池を製造してしまうことになる。

#### 【0019】

このような事態を防ぐために、本発明は、非水電解質二次電池において、一般式 $Li_aNi_xCo_yAl_zO_2$  ( $0.3 \leq a \leq 1.05$ ,  $0.7 \leq x \leq 0.87$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.27$ ,  $0.03 \leq z \leq 0.1$ ,  $0.98 \leq x+y+z \leq 1.01$ )で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を含む正極を備えるものである。そしてこのリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子のXPSにおける酸素1Sスペクトルの結合エネルギー529 eVを中心としたピークの面積をD、結合エネルギー531 eVを中心としたピークの面積をE、酸素濃度比を $D/(D+E)$ 、粒子表面からの深さL (nm)における酸素濃度比を $\alpha_L$ 、粒子中心部の酸素濃度比を $\alpha_0$ とした時、 $100 \leq L$ において $(\alpha_0 - \alpha_L)/\alpha_0 \leq 0.1$ とするものである。このようなリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を使用するには、原料、焼成方法、取り扱い方法などに十分な配慮を払うことは当然であるが、その上でオージェ電子分光やX線光電子分光(XPS)、飛行時間形二次イオン質量分析などによる化合物表面の検査を含めた品質管理が必要となる。

#### 【0020】

従来のリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、XPSの酸素1Sスペクトルの例を図1~図3に示す。図1は、粒子を一定時間アルゴンエッチングした後、XPSスペクトルを測定することを繰り返した場合の、粒子表面からの深さL (nm)と酸素1Sスペクトルの関係を示したものである。また、図2は、粒子の最表面(L=10 nm)における酸素1Sスペクトル、図3は表面からの深さLが500 nmにおける酸素1Sスペクトルを示したものである。なお、図1では省略しているが、L=500 nmから粒子中心部までの酸素1Sスペクトルは変化がなかった。なお、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の最表面にはガスや不純物がわずかに吸着しているため、ここでは最表面から10 nmエッチングした後のスペクトルを真の表面のスペクトルと定義した。

#### 【0021】

図1~図3において、ピークdは酸素1Sスペクトルの結合エネルギー529 eVを中心としたピーク、ピークeは結合エネルギー531 eVを中心としたピークを示している。そして、酸素1sスペクトルをピーク分離し、ピークdの面積をD、ピークeの面積をEとし、酸素濃度比 $\alpha$ を $\alpha = D/(D+E)$ と定義する。

#### 【0022】

なお、文献(K. Kawamura et al. J. Electroanal. C

hemistry 419 (1996) 77-84) に示されているように、ピーク d は層状構造をもつ  $\text{LiCoO}_2$  の結晶中に含まれる酸素すなわち結晶中の  $\text{O}^{2-}$  イオン、ピーク e は電極表面に吸着した酸素を示す。したがって、図1～図3に示した従来のリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子 XPS スペクトルにおいても、ピーク d およびピーク e は同じことを意味し、そして、ピーク d の面積 D およびピーク e の面積 E は、それぞれの酸素濃度を表すことは明らかである。

#### 【0023】

図2に示した粒子の最表面 ( $L = 10 \text{ nm}$ ) における酸素 1S スペクトルは  $D < E$  となっており、結晶中に含まれる酸素濃度よりも吸着した酸素濃度の方が大きいことを示しており、図3の表面から  $L = 500 \text{ nm}$  の深さにおける酸素 1S スペクトルは  $D > E$  となっており、吸着した酸素濃度よりも結晶中に含まれる酸素濃度の方が大きいことを示している。

#### 【0024】

本発明の正極活物質に用いる一般式  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0.98 \leq x + y + z \leq 1.01$ ) で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子においては、粒子表面からの深さ  $L$  (nm) における酸素濃度を  $\alpha_L$ 、粒子中心部の酸素濃度比を  $\alpha_0$  とした時、 $100 \leq L$  において  $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0 \leq 0.1$  であることを特徴とするものである。

#### 【0025】

本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、XPS の酸素 1S スペクトルの例を図4に示す。図4では、最表面 ( $L = 1 \text{ nm}$ ) における酸素 1S スペクトルも、表面から  $L = 500 \text{ nm}$  の深さにおける酸素 1S スペクトルも、共に  $D > E$  となっており、表面からの深さに関係なく、粒子のあらゆる場所で吸着した酸素濃度よりも結晶中に含まれる酸素濃度の方が大きいことを示している。

#### 【0026】

本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子における、 $L$  と  $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$  との関係を図5に示す。本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の  $L$  と  $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$  との関係は、図5のハッチングで示した領域にはいるもので、図5の曲線 X および Y に相当する。図5の曲線 Z のリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子は、 $100 \leq L$  において  $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0 \leq 0.1$  とはならず、本発明には含まれない。なお、本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子においては、 $L > 500 \text{ nm}$  では酸素濃度はほぼ一定となり、 $\alpha_L = \alpha_0$  が成り立つ。

#### 【0027】

本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の  $L$  と  $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$  との関係は、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の前駆体を作製した後の、前駆体の焼成温度や時間、さらに保存時の雰囲気や時間によって変化させることができる。

#### 【0028】

本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の平均粒径  $D_{50}$  は  $9 \sim 10 \mu\text{m}$ 、粒径範囲は  $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積は  $0.3 \sim 0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$  が好ましい。なお、平均粒径と粒径範囲はレーザー回折・散乱法にて、BET 比表面積は窒素ガス吸着法で測定した。

#### 【0029】

本発明の非水電解質二次電池は、図6および図7に示されるように、上述のような化合物を正極活物質として用いた正極と負極とがセパレータを介して円形状または長円形状に捲回されてなる電極群を電池容器に収納し、電極群に非水電解質を含浸して構成されている。

#### 【0030】

図6は長円筒形非水電解質二次電池の外観を示す斜視図であり、図7は長円筒形非水電

解質二次電池に収納された電極群の構成を示す斜視図である。図6および図7において、1は非水電解質二次電池、2は発電要素、2aは正極、2bは負極、2cはセパレータ、3は電池ケース、3aは電池ケースのケース部、3bは電池ケースの蓋部、4は正極端子、5は負極端子、6は安全弁、7は電解液注入口である。

#### 【0031】

この非水電解質二次電池に用いられる負極、セパレータおよび電解質などは、特に従来用いられてきたものと異なることなく、通常用いられているものが使用できる。すなわち、本発明の非水電解質二次電池に用いる負極材料としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な種々の炭素材料、または金属リチウムやリチウム合金が使用できる。また、遷移金属酸化物や窒化物を使用してもよい。

#### 【0032】

また、本発明の非水電解質二次電池に用いるセパレータとしては、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなる微多孔膜が用いられ、材料、重量平均分子量や空孔率の異なる複数の微多孔膜が積層してなるものや、これらの微多孔膜に各種の可塑剤、酸化防止剤、難燃剤などの添加剤を適量含有しているものであってもよい。

#### 【0033】

本発明の非水電解質二次電池に用いる電解液の有機溶媒には、特に制限はなく、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系炭化水素類等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、エステル類、ラクトン類、ハロゲン化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、4-メチル-2-ペンタノン、酢酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等を挙げることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。好ましくは環状カーボネート類および環状エステル類である。もっとも好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、およびジエチルカーボネートのうち、1種または2種以上した混合物の有機溶媒である。

#### 【0034】

また、本発明の非水電解質二次電池に用いる電解質塩としては、特に制限はないが、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$  等およびそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$  のうち、1種または2種以上を混合したリチウム塩がよい。

#### 【0035】

また、上記電解質には補助的に固体のイオン導伝性ポリマー電解質を用いることもできる。この場合、非水電解質二次電池の構成としては、正極、負極およびセパレーターと有機または無機の固体電解質と上記非水電解液との組み合わせ、または正極、負極およびセパレーターとしての有機または無機の固体電解質膜と上記非水電解液との組み合わせがあげられる。ポリマー電解質膜がポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルまたはポリエチレングリコールおよびこれらの変成体などの場合には、軽量で柔軟性があり、巻回極板に使用する場合に有利である。さらに、ポリマー電解質以外にも、無機固体電解質あるいは有機ポリマー電解質と無機固体電解質との混合材料などを使用することができる。

#### 【0036】

その他の電池の構成要素として、集電体、端子、絶縁板、電池ケース等があるが、これ



らの部品についても従来用いられてきたものをそのまま用いて差し支えない。

#### 【実施例】

##### 【0037】

以下に、本発明の実施例1～4および比較例1～3について説明する。

##### 【0038】

#### 【実施例1】

##### 【リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の作製】

硫酸ニッケル、硫酸コバルトを所定の配合比で溶解し、さらに十分に攪拌させながら水酸化ナトリウム溶液を加えてニッケル-コバルト複合共沈水酸化物を得た。生成した共沈物を水洗、乾燥し、水酸化アルミニウムと十分に混合した後に水酸化リチウム-水和塩を加え、リチウムとニッケル+コバルト+アルミニウムのモル比が1.05:1となるように調整して前駆体を作製した。

##### 【0039】

次に、この前駆体を酸素雰囲気中、700℃で20時間焼成し、室温まで冷却した後に乾燥アルゴンガス中に取り出して粉碎し、組成式 $Li_{1.03}Ni_{0.85}Co_{0.12}Al_{0.03}O_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。なお、得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子はデシケーター中で、0.1atmの大気中に3か月保管した。得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の平均組成は、ICP発光分光法で分析して求めた。また、粉末X線回折では、未反応の水酸化物やアルミン酸リチウム等の不純物のピークは認められなかった。

##### 【0040】

また、得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、レーザー回折・散乱法にて求めた平均粒径 $D_{50}$ は $9.5\mu m$ 、粒径範囲は $15\mu m$ であり、窒素ガス吸着法で測定したBET比表面積は $0.35m^2/g$ であった。

##### 【0041】

次に、得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の表面性状を検査するため、アルゴンイオンエッチングを併用したX線光電子分光法(XPS)で化合物表面から内部にかけて深さ方向の定性分析をおこなった。

##### 【0042】

分析は以下の手順でおこなった。まず、露点-50℃以下のドライルーム中で、X線光電子分光法用のサンプルステージ上に貼りつけた導電性カーボンテープ上にリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子をまぶし、その上に清浄の表面を有するステンレス板を載せて油圧プレス器で適度に圧迫し、目視上、平らで密なサンプルを作製した。

##### 【0043】

次に、上記サンプルを、トランスファーベッセルを用いて大気に触れないようにX線光電子分光装置内に装着した。X線光電子分光法の分析範囲径は $100\mu m\phi$ としたため、得られるスペクトルは数十個の化合物粒子のからの平均値となるが、同一の化合物を用いて分析サンプルの準備からX線光電子分光測定までの作業を数十回繰り返しても、得られる情報に誤差は生じなかった。

##### 【0044】

なお、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の最表面にはガスや不純物がわずかに吸着しているため、ここでは最表面から1nmエッチングした後のスペクトルを真のリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子表面のスペクトルと定義した。深さは単結晶Si換算の厚さで算定した。

##### 【0045】

なお、一連のリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子についての表面分析は、上記のように粉体を凝集圧迫した平板についておこなったが、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子をアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンと混合して平板上に塗布し、圧迫成形した極板について同様の分析をおこなっても、アセチレンブラックやポリフッ化ビニリデン中には酸素が含まれないため、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子表面の特定および表面

での酸素の化学結合状態の定性には支障をもたらさない。つまり、極板についても同様の分析が可能である。

#### 【0046】

得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の酸素1sスペクトルを図4に示す。図4から、最表面(L=10nm)における酸素1sスペクトルも、表面からL=500nmの深さにおける酸素1sスペクトルも、共にD>Eとなっており、表面からの深さに関係なく、粒子のあらゆる場所で吸着した酸素濃度よりも結晶中に含まれる酸素濃度の方が大きいことを示している。なお、500nmより内部では酸素濃度比の変動は見られなかった。

#### 【0047】

##### 〔試験電池の作製〕

正極は、上記リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子87重量%、アセチレンブラック5重量%、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)8重量%を混合し、これに含水量50ppm以下のN-メチル-2-ピロリドン(以下「NMP」とする)を加えてペースト状とし、さらにアルミニウム箔上に塗布、乾燥して正極合材層を形成させて作製した。負極は、炭素材料(グラファイト)とPVdFとを混合し、これにNMPを加えてペースト状とし、さらに銅箔上に塗布、乾燥して負極合材層を形成させて作製した。

#### 【0048】

このようにして作製した帯状の正極と負極とを図2に示すように、セパレータを介して長円形状に捲回して電極群を構成した後、この電極群を長円筒形の有底アルミニウム容器に挿入し、さらに、電極群の巻芯部に充填物をつめた後、電解液を注入し、レーザー溶接にて容器と蓋とを封口溶接した。なお、ペースト作製から電極加工、電池組立に至る全ての工程は露点50℃以下の乾燥環境下でおこなった。

#### 【0049】

##### 〔特性試験〕

この試験電池を、1CAの電流で4.2Vの電圧まで充電した後、1CAの電流で3.0Vの電圧まで放電したときの放電容量を測定し、正極活物質1g当たりの初期放電容量を算定した。

#### 【0050】

次に、この試験電池を同じ充放電条件で300サイクル充放電した後の放電容量を求め、サイクル後容量保持率を算定した。なお、ここで「サイクル後容量保持率(%)」とは、300サイクル後の放電容量を初期放電容量で除した値とした。

#### 【0051】

さらに、充放電サイクル試験に供した電池と同時に作製した別の電池で保存特性を比較した。1CAの電流で4.2Vの電圧まで充電した後、1CAの電流で3.0Vまで放電する充放電を初期に3回繰り返し、3回目の放電容量を初期放電容量とした。次に、1CAの電流で4.2Vの電圧まで再度充電した後、電池を60℃の環境下で10日間保存し、保存後も初期と同様の充放電条件で3回充放電を繰り返し、3回目の放電容量を保存後放電容量とし、保存後容量保持率を算定した。なお、ここで「保存後容量保持率(%)」とは、保存後放電容量を初期放電容量で除した値とした。

#### 【0052】

##### 〔実施例2〕

実施例1と同様にして前駆体を作製し、この前駆体を、酸素雰囲気中、700℃で20時間焼成し、室温まで冷却した後に乾燥アルゴンガス中に取り出して粉碎し、組成式 $Li_{1.03}Ni_{0.85}Co_{0.12}Al_{0.03}O_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子はデシケーター中で、真空中に1か月保管した。そして、実施例1と同様にして、XPS測定や電池特性測定を行った。

#### 【0053】

##### 〔実施例3〕

前駆体を、酸素雰囲気中、700℃で5時間焼成したこと以外は実施例2と同様にして、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。そして、実施例1と同様の条件で、保管とXPS測定や電池特性測定を行った。

【0054】

〔実施例4〕

前駆体を、酸素雰囲気中、650℃で20時間焼成したこと以外は実施例2と同様にして、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。そして、実施例1と同様の条件で、保管とXPS測定や電池特性測定を行った。

【0055】

〔比較例1〕

前駆体を、酸素雰囲気中、700℃で20時間焼成したこと以外は実施例2と同様にして、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。そして、デシケーター中で、真空中に12か月保管し、実施例1と同様の条件でXPS測定や電池特性測定を行った。

【0056】

〔比較例2〕

実施例1と同様にして前駆体を作製し、この前駆体を、酸素雰囲気中、700℃で20時間焼成し、室温まで冷却した後に乾燥アルゴンガス中で取り出し、その後感想空気中で粉碎し、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。得られたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子はデシケーター中で、真空中に1か月保管した。そして、実施例1と同様にして、XPS測定や電池特性測定を行った。

【0057】

〔比較例3〕

前駆体を、酸素雰囲気中、700℃で20時間焼成したこと以外は実施例2と同様にして、組成式 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を得た。そして、1atmの大気中で1か月保存し、実施例1と同様の条件で、保管とXPS測定や電池特性測定を行った。

【0058】

実施例1～4および比較例1～3に用いたリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、XPS測定結果から得られた、表面からの深さ $L$  (nm) における酸素濃度比 $\alpha_L$ の値を表1に、表面からの深さ $L$  (nm) における $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$ の値を表1に示した。なお、 $L = 500$  nmにおける $\alpha_L$  値を $\alpha_0$  とした。また、また、電池の特性測定結果を表3に示した。

【0059】

【表1】

	粒子表面からの深さ $L$ (nm) における $\alpha_L$ の値			
	10	50	100	500
実施例1	49	68	74	80
実施例2	49	70	77	81
実施例3	47	69	75	81
実施例4	48	68	74	80
比較例1	41	62	70	81
比較例2	38	55	64	80
比較例3	35	49	60	81

【0060】

【表2】

	粒子表面からの深さL (nm) における $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$ の値			
	10	50	100	500
実施例1	0.388	0.135	0.075	0
実施例2	0.395	0.136	0.049	0
実施例3	0.420	0.148	0.074	0
実施例4	0.400	0.150	0.075	0
比較例1	0.494	0.235	0.136	0
比較例2	0.525	0.313	0.200	0
比較例3	0.568	0.395	0.259	0

【0061】

【表3】

	初期放電容量 Ah	サイクル後容量保持率 %	保存後容量保持率 %
実施例1	192	80	89
実施例2	191	81	90
実施例3	190	81	90
実施例4	188	82	91
比較例1	188	78	88
比較例2	188	77	86
比較例3	187	77	87

【0062】

表1～表3に示された結果より、組成が一般式  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0.98 \leq x+y+z \leq 1.01$ ) で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子において、同一の組成を示す化合物であっても、酸素の化学結合状態に代表される表面性状の差によって、正極活物質として用いた電池の性能が変化し、実施例1～4の電池のように、粒子表面からの深さL (nm) における酸素濃度比を  $\alpha_L$ 、粒子中心部の酸素濃度比を  $\alpha_0$  とした時、 $100 \leq L$  において  $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0 \leq 0.1$  である場合については、サイクル後容量保持率および保存後容量保持率とも優れた電池性能が得られることがわかった。

【0063】

一方、 $100 \leq L$  において  $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0 \leq 0.1$  を満たさない比較例1～3においては、サイクル後容量保持率および保存後容量保持率とも劣っていた。

【0064】

このように、Ni系化合物を正極活物質に用いた電池の性能は、化合物表面の性状に敏感に対応することから、期待通りの良好な電池性能を得るには、表面部分の品質管理が必須であり、それは酸素の化学結合状態が規定範囲にあるか否かで判断できることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】XPSスペクトルにおける、粒子表面からの深さL (nm) と酸素1Sスペクトルの関係を示す図。

【図2】XPSにおける、粒子の最表面 ( $L = 10 \text{ nm}$ ) における酸素1Sスペクトルを示す図。

【図3】XPSにおける、表面からの深さLが500 nmにおける酸素1Sスペクトルを示す図。

【図4】本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子の、XPSの酸素1sスペクトルの例を示す図。

【図5】本発明の正極活物質に用いるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子における、 $L$ と $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0$ との関係を示す図。

【図6】長円筒形非水電解質二次電池の外観を示す斜視図。

【図7】長円筒形非水電解質二次電池に収納された電極群の構成を示す斜視図。

【符号の説明】

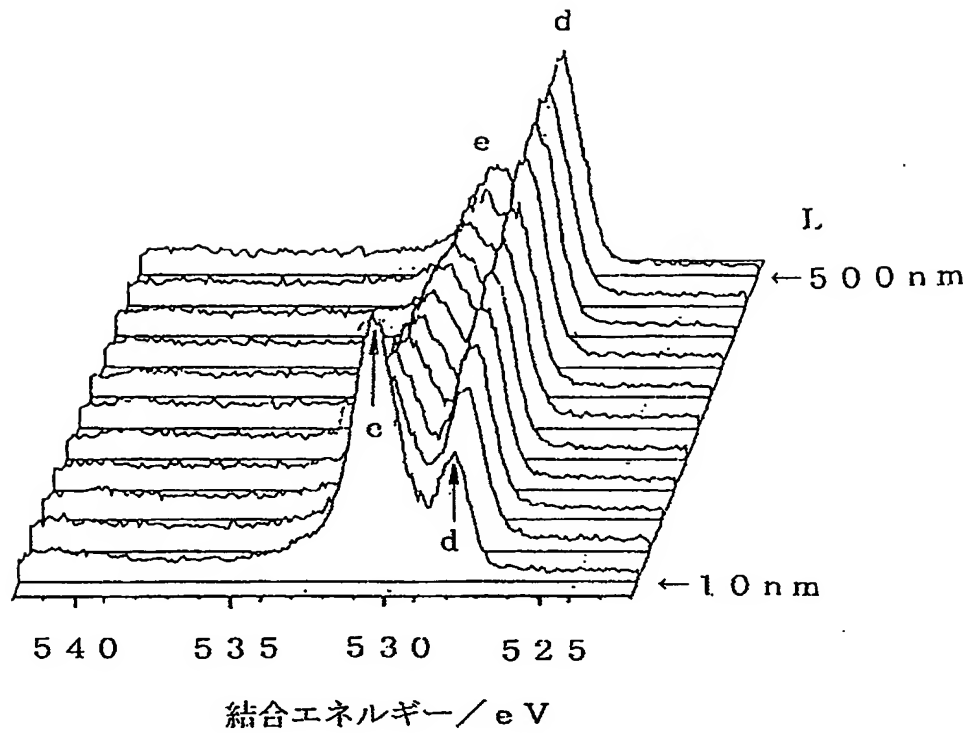
【0066】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 発電要素
  - 2a 正極
  - 2b 負極
  - 2c セパレータ
- 3 電池ケース
  - 3a 電池ケースのケース部
  - 3b 電池ケースの蓋部
- 4 正極端子
- 5 負極端子
- 6 安全弁
- 7 電解液注入口

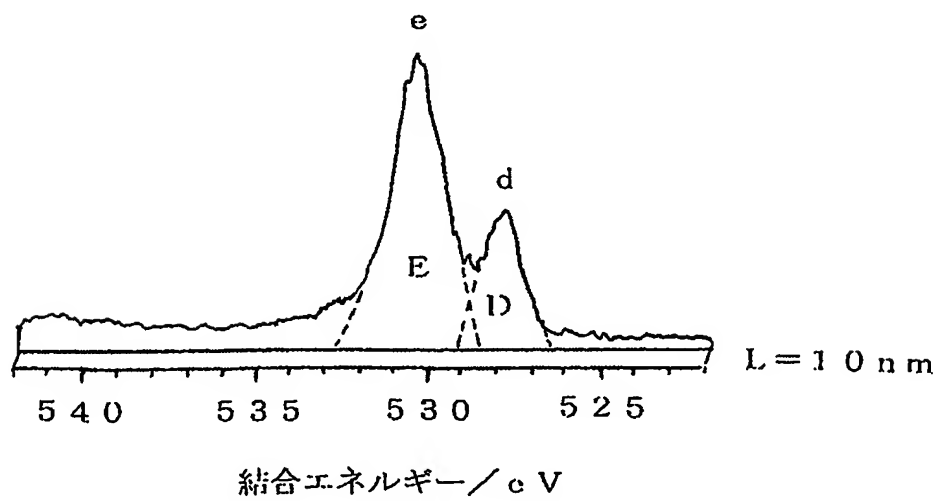


【書類名】図面

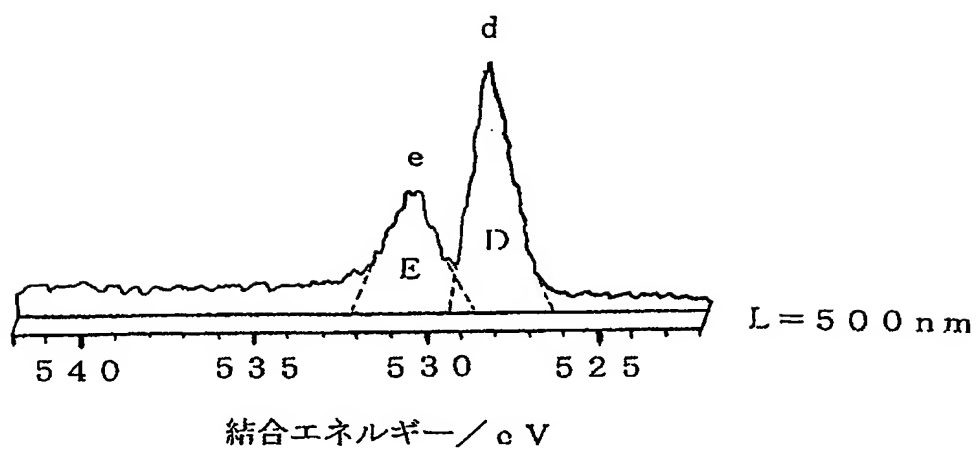
【図 1】



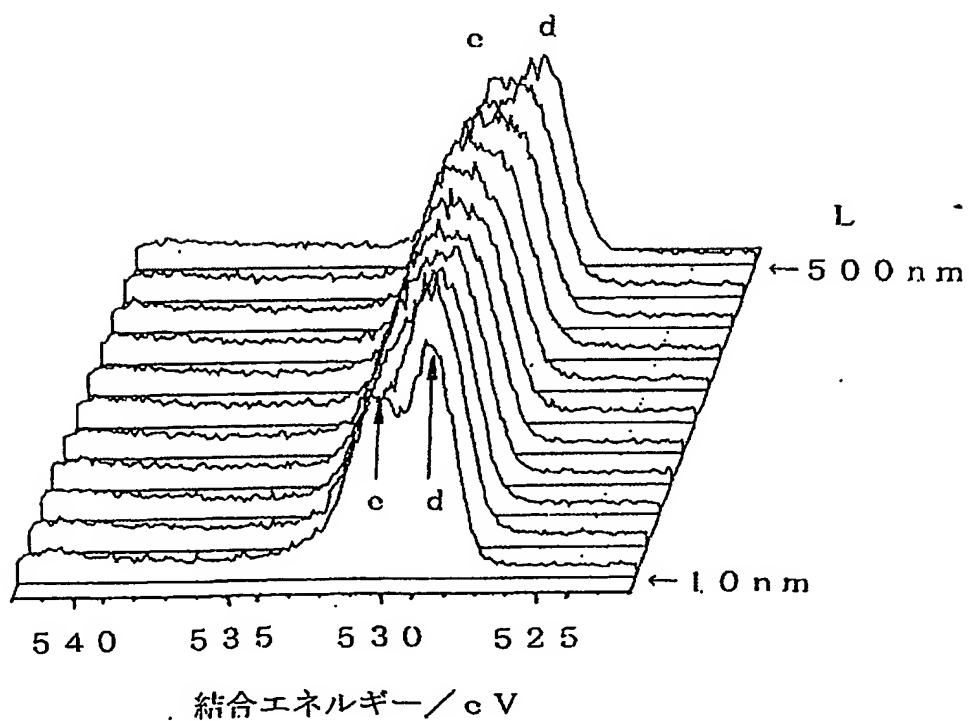
【図 2】



【図 3】

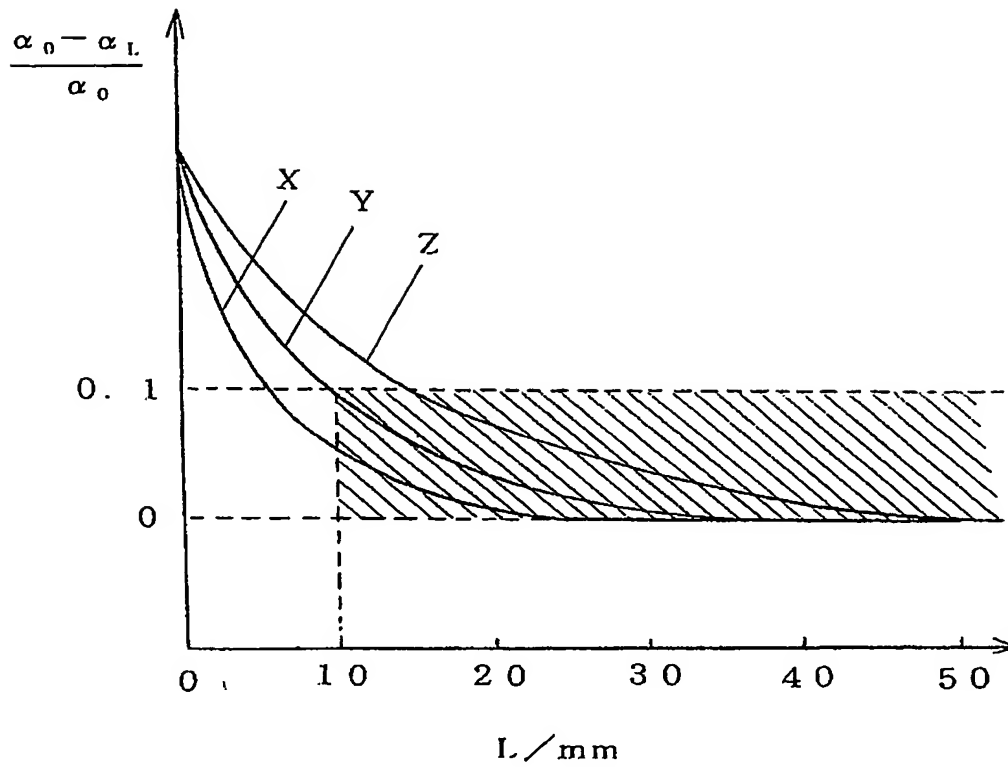


【図 4】

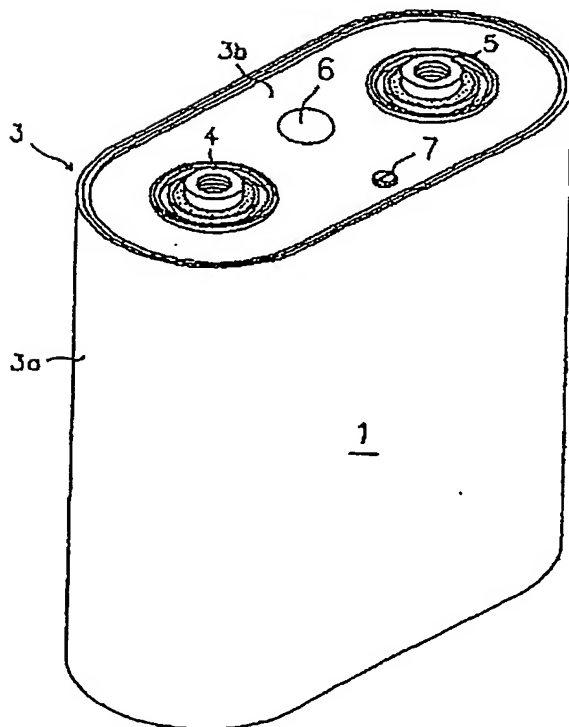




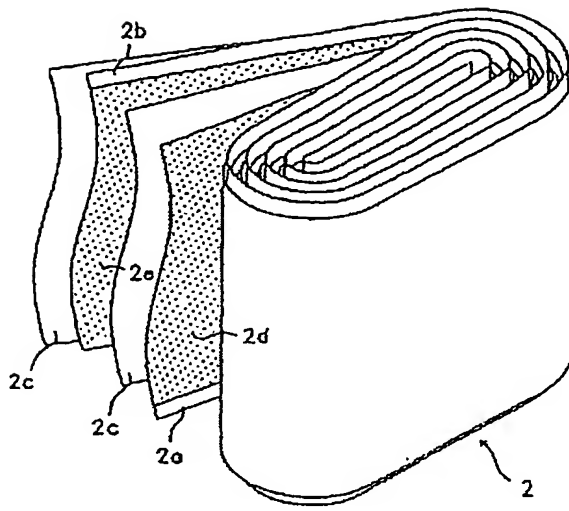
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】Ni系化合物粒子の表面性状を規定し、表面状態がその規定範囲にある化合物を正極活物質に使用して、放電容量が大きく充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】一般式  $Li_a Ni_x Co_y Al_z O_2$  ( $0.3 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.7 \leq x \leq 0.87$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.27$ 、 $0.03 \leq z \leq 0.1$ 、 $0.98 \leq x + y + z \leq 1.01$ ) で示されるリチウム含有層状ニッケル酸化物粒子を含む正極を備えた非水電解質二次電池において、リチウム含有層状ニッケル酸化物粒子のXPSにおける酸素1sスペクトルの結合エネルギー529 eVを中心としたピークの面積をD、結合エネルギー531 eVを中心としたピークの面積をE、酸素濃度比を $D / (D + E)$ 、粒子表面からの深さL (nm) における酸素濃度比を $\alpha_L$ 、粒子中心部の酸素濃度比を $\alpha_0$ とした時、 $10 \leq L$ において $(\alpha_0 - \alpha_L) / \alpha_0 \leq 0.1$ であることを特徴とする。

【選択図】図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-348728
受付番号	50301672390
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年10月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月 7日

特願 2 0 0 3 - 3 4 8 7 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 2 8 2 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地

氏 名 日本電池株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015093

International filing date: 06 October 2004 (06.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-348728  
Filing date: 07 October 2003 (07.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse